



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 1 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 5 9 6 7 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 5 9 6 7 6]

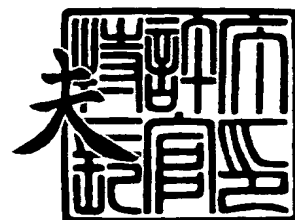
出 願 人 シャープ株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 9 月 2 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 9 8 5 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 1021878

【提出日】 平成14年12月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/04
H01L 21/18
H01L 21/22

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 萩野 公人

【特許出願人】

【識別番号】 000005049

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号

【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064746

【弁理士】

【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100085132

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100083703

【弁理士】

【氏名又は名称】 仲村 義平

【選任した代理人】

【識別番号】 100096781

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀井 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100098316

【弁理士】

【氏名又は名称】 野田 久登

【選任した代理人】

【識別番号】 100109162

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 將行

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0208500

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 太陽電池セルおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 受光面にパターン化されたパッシベーション膜が形成され、パッシベーション膜のある部分とない部分で不純物拡散によるドーピング濃度に差があることを特徴とする太陽電池セル。

【請求項 2】 パッシベーション膜が、酸化シリコン膜、アモルファスシリコン膜、窒化シリコン膜、酸化チタン膜または酸化アルミニウム膜である請求項 1 に記載の太陽電池セル。

【請求項 3】 受光面におけるパッシベーション膜のない部分の形状および大きさを受光面電極形成部分と同一とし、受光面電極と接する部分のみドーパントが高濃度不純物拡散される選択エミッタセル構造となることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の太陽電池セル。

【請求項 4】 受光面におけるパッシベーション膜のない部分を受光面電極形成部分よりわずかに大きくし、受光面電極形成の際にずれが生じても高濃度不純物拡散した部分上に受光面電極が形成されることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の太陽電池セル。

【請求項 5】 請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載された太陽電池セルの製造方法であって、受光面電極形成の際に、高濃度不純物拡散した部分と受光面電極との位置合わせをウェハエッジで行うことを特徴とする太陽電池セルの製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載された太陽電池セルの製造方法または請求項 5 に記載の太陽電池セルの製造方法であって、高濃度不純物拡散の際にドーパントを含んだ有機溶剤溶液をスピンコーターにより基板上に塗布し、それを高温炉に投入してドーパントを基板内に拡散して P N 接合を形成することを特徴とする太陽電池セルの製造方法。

【請求項 7】 高濃度不純物拡散の際にドーパントおよびチタンを含んだ有機溶剤溶液をスピンコーターにより基板上に塗布することを特徴とする請求項 6 に記載の太陽電池セルの製造方法。

【請求項 8】 請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載された太陽電池セルの製造方法または請求項 5 に記載の太陽電池セルの製造方法であって、高濃度不純物拡散の際にドーパントを含んだ溶液を拡散ソースとした気相拡散をして P N 接合を形成することを特徴とする太陽電池セルの製造方法。

【請求項 9】 請求項 1～請求項 4 に記載された太陽電池セルの製造方法または請求項 5 に記載の太陽電池セルの製造方法であって、高濃度不純物拡散の際に、ドーパントをイオン注入によってウェハ内に拡散して P N 接合を形成することを特徴とする太陽電池セルの製造方法。

【請求項 10】 請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載の太陽電池セルであって、裏面にパターン化されたパッシベーション膜が形成され、パッシベーション膜のある部分とない部分で拡散によるドーピング濃度に差があることを特徴とする太陽電池セル。

【請求項 11】 裏面に形成されるパッシベーション膜が、酸化シリコン膜、アモルファスシリコン膜または窒化シリコン膜である請求項 10 に記載の太陽電池セル。

【請求項 12】 請求項 10 または請求項 11 に記載された太陽電池セルの製造方法であって、裏面にアルミニウムを含んだペーストをスクリーン印刷により塗布し、高温炉に投入してパッシベーション膜のない部分にだけ裏面電解層が形成された局所的裏面電界層構造となることを特徴とする太陽電池セルの製造方法。

【請求項 13】 請求項 10 または請求項 11 に記載された太陽電池セルの製造方法であって、裏面にドーパントを含んだ溶液を拡散ソースとして気相拡散をし、パッシベーション膜のない部分にだけ裏面電解層が形成された局所的裏面電解層構造となることを特徴とする太陽電池セルの製造方法。

【請求項 14】 請求項 10 または請求項 11 に記載された太陽電池セルの製造方法であって、裏面にイオン注入によりドーパントを拡散し、パッシベーション膜のない部分にだけ裏面電解層が形成された局所的裏面電解層構造となることを特徴とする太陽電池セルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】**【発明の属する技術分野】**

本発明は、光を電気に変換する太陽電池セルおよびその製造方法に関するものであり、特に低コスト化および高効率化が求められている住宅用太陽電池セルおよびその製造方法に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

従来の太陽電池セルは、スピンコーターの吸着板に吸着されたウェハに対し、受光面側を上向きにした状態でドーパント（不純物）を含有した溶液を滴下し、高速回転させて均一に塗布した後、高温炉に投入し、ウェハ内部にドーパントを拡散させることによりPN接合を形成し、次に、受光面および裏面に電極ペーストをスクリーン印刷により塗布し、焼成を行うことにより電極を形成して製造されていた。

【0003】

ここで、上記拡散層と電極との接合性を向上させるため、受光面電極下の拡散濃度を高くした選択エミッタ構造が提案されている（たとえば、非特許文献1、非特許文献2参照）。

【0004】

かかる選択エミッタ構造を作製する方法として、電極ペーストにドーパントとなる不純物を混合させ、電極焼成の際に不純物がウェハ中に拡散され、電極下付近の不純物濃度がそれ以外の部分と比べて高くなるという方法と不純物を混入させたペーストを塗布して、選択的に拡散層を形成する方法が知られている。

【0005】**【非特許文献1】**

J.Horzel、他3名、A Simple Processing Sequence for Selective Emitters, 26th PVSC, (米国), THE IEEE ELECTRON DEVICE SOCIETY, 1997, p.139-142

【0006】**【非特許文献2】**

J.Horzel、他2名、High Efficiency Industrial Screen Printed Selective

Emitter Solar Cells, 16th European Photovoltaic Solar Conference, (英国), James & James (Science Publishers) Ltd., May 2000, 1-5, p.1112-1115

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上記のような方法で、これまでに一般の市場に流通している量産型の民生用太陽電池セルの特性を上回るセルが出てきていない。不純物をドーピングすることを目的としたペーストをスクリーン印刷にて塗布する場合、数十 nm 以下の薄い膜を形成するのは困難であり、媒体としての有機物等がウェハ表面に残存し、特性に悪影響を与える可能性がある。

【0 0 0 8】

また、電極ペーストにドーパントとなる不純物を混合させてドーパントを電極焼成時に拡散する場合は、電極ペースト中の不純物の濃度が高くなるほど、電極自身の電氣的抵抗が大きくなり、セルの特性（特に曲線因子 (Fill Factor)）を低下させてしまうという問題がある。一方、不純物濃度が小さければ、セル作製工程上電極焼成工程は拡散工程よりも後工程であり、電極焼成温度は拡散温度より低温である必要があるため、選択エミッタの効果がほとんど得られないという問題がある。

【0 0 0 9】

したがって、選択エミッタの製造方法は、理論上、セル特性を向上させる方法として簡便な方法でありながら、選択エミッタセル構造作製を目的としたセルの量産には用いられていない。

【0 0 1 0】

本発明は、上記問題点を解決して、量産型の民生用太陽電池の製造に適した低コストでかつ変換効率の高い太陽電池セルおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【0 0 1 1】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明にかかる太陽電池セルは、受光面にパターン化されたパッシベーション膜が形成され、パッシベーション膜のある部分とない

部分で不純物拡散によるドーピング濃度に差があることを特徴とする。また、本発明にかかる太陽電池セルにおいては、上記パッシベーション膜が、酸化シリコン膜、アモルファスシリコン膜、窒化シリコン膜、酸化チタン膜または酸化アルミニウム膜であることが好ましい。

【0012】

さらに、本発明にかかる太陽電池セルは、受光面におけるパッシベーション膜除去部分の形状および大きさを受光面電極と同一とし、受光面電極と接する部分のみドーパントが高濃度不純物拡散される選択エミッタセル構造となること、または受光面におけるパッシベーション膜のない部分を受光面電極形成部分よりわずかに大きくし、受光面電極形成の際にずれが生じても高濃度不純物拡散した部分上に受光面電極が形成されることが好ましい。

【0013】

また、本発明にかかる太陽電池セルの製造方法は、上記太陽電池の製造方法であって、受光面電極形成の際に、高濃度不純物拡散部分と受光面電極との位置合わせをウェハエッジで行うことを特徴とし、高濃度不純物拡散の際にドーパントを含んだ有機溶剤溶液をスピンコーターにより塗布しそれを高温炉に投入して拡散してPN接合を形成すること、ドーパントを含んだ溶液を拡散ソースとした気相拡散してPN接合を形成すること、またはドーパントをイオン注入によってウェハ内に拡散してPN接合を形成することを特徴とする。

【0014】

さらに、本発明にかかる太陽電池セルは、上記太陽電池セルであって、裏面にパターン化されたパッシベーション膜が形成され、パッシベーション膜のある部分とない部分で拡散によるドーピング濃度に差があることを特徴とする。また、本発明にかかる太陽電池セルにおいては、上記パッシベーション膜が、酸化シリコン膜、アモルファスシリコン膜または窒化シリコン膜であることが好ましい。

【0015】

また、本発明にかかる太陽電池の製造方法は、上記太陽電池の製造方法であって、裏面に、基板がp型シリコンの場合に裏面電解層のドーパントとなるアルミニウムを含んだペーストをスクリーン印刷により塗布および焼成をしてドーパ

トを拡散し、またはドーパントを含んだ拡散ソースを用いた気相拡散によりドーパントを拡散し、またはイオン注入によりドーパントを拡散し、パッシベーション膜のない部分にだけ裏面電解層が形成された局所的裏面電界層構造となることを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明にかかる太陽電池セルは、図1に示すように、受光面にパッシベーション膜3が形成され、パッシベーション膜3のある部分とない部分（パッシベーション膜欠落部分4）で不純物拡散によるドーピング濃度に差があることを特徴とする。すなわち、パッシベーション膜3がある部分では低濃度不純物拡散層6が、パッシベーション膜欠落部分4では高濃度不純物拡散層7が形成されている。

【0017】

ここで、パッシベーション膜とは、パッシベーション（passivation；結晶粒界不活性化）のために必要とされる膜、より具体的にはウェハ表面をパッシベーションする効果を持つと同時に、不純物拡散層のドーパント濃度の制御ができる膜をいう。パッシベーション膜は不純物拡散の障壁となる性質を有する膜であれば特に制限はないが、酸化シリコン膜、アモルファスシリコン膜、窒化シリコン膜、酸化チタンまたは酸化アルミニウム膜が、量産型の民生用太陽電池の製造に広く用いられているスクリーン印刷および焼成によって電極を形成する場合において、パッシベーション膜形成後の高温処理工程でパッシベーション膜の特性が低下しないという観点と、上記例示のパッシベーション膜が反射防止膜としても機能し太陽電池セルの特性（特に短絡電流）を向上させるという観点から好ましい。

【0018】

たとえば、パッシベーション膜3として酸化シリコン膜を形成する場合は、図3（c）に示すように、酸素雰囲気下でシリコンウェハ1を熱処理することにより、シリコンウェハ1の受光面であるテクスチャエッチング面2A上に薄いパッシベーション膜3として酸化シリコン膜を形成する。次に、フォトリジスト等を用いてパターニングした後、フッ酸水溶液等によりパターンを抜いた部分の酸化

シリコン膜を除去し、さらにレジストを除去して、図3（d）に示すように、受光面電極に対応したパッシベーション膜欠落部分4を形成する。その後、ドーパントを拡散すると、パッシベーション膜3である酸化シリコン膜が不純物拡散の障壁となるため、パッシベーション膜3の厚みを制御することにより、ドーパントの濃度を制御することができる。具体的には、図3（e）に示すように、パッシベーション膜3がある部分では低濃度不純物拡散層6が、パッシベーション膜欠落部分4では高濃度不純物拡散層7を形成する。さらに、図3（f）に示すように、パッシベーション膜欠落部分4に受光面電極8Bを形成すると電極下の部分に不純物濃度が高い選択エミッタ構造が形成される。これにより、太陽電池の開放電圧が大幅に向上し、セル特性が向上する。

【0019】

また、上記のように、本発明にかかる太陽電池セルにおいては、パッシベーション膜としてアモルファスシリコン膜または窒化シリコン膜を形成することも好ましい。ここで、アモルファスシリコン膜は、シラン、水素等を原材料としてCVD（Chemical Vapor Deposition；化学気相成長法）により、窒化シリコン膜は、シラン、アンモニア、水素等を原材料としてCVDにより形成することができる。アモルファスシリコン膜および窒化シリコン膜の場合は、フッ酸等の酸溶液では、エッチングされにくいため、CVDプロセスの際に、アモルファスシリコン膜または窒化シリコン膜を形成させない部分（後に受光面電極を形成させる部分に対応）をマスクングした後、堆積させ、上記膜のパターンを作成する。

【0020】

また、上記のように、本発明にかかる太陽電池セルにおいては、パッシベーション膜として酸化チタン膜または酸化アルミニウム膜を形成することも好ましい。これらの膜は、真空蒸着プロセスを用いて形成されるが、上記のCVDプロセスと同様にシリコン膜を形成させない部分（後に受光面電極を形成させる部分に対応）をマスクングした後、堆積させ、上記膜のパターンを作成する。

【0021】

また、パッシベーション膜として用いる酸化シリコン膜、アモルファスシリコン膜、窒化シリコン膜、酸化チタン膜および酸化アルミニウム膜は、いずれもシ

リコンウェハ表面の欠陥を終端し、太陽電池セルの特性を向上（特に短絡電流を向上）させる働きがある。

【0022】

また、本発明にかかる太陽電池セルは、受光面におけるパッシベーション膜除去部分の形状および大きさを受光面電極形成部分と同一とし、受光面電極と接する部分のみ高濃度ドーピング拡散がされる選択エミッタセル構造となることを特徴とすることが好ましい。すなわち、受光面電極と接触する高濃度ドーピング拡散層部分以外、すべて上記のパッシベーション膜で覆われていることが望ましい。ドーピング濃度が高濃度になると、不純物拡散層中の欠陥密度が増大し短絡電流低下の要因となることと、上記パッシベーション膜は反射防止膜としても機能することから、電極と接しない部分（光を受光する部分）すべてがパッシベーション膜で覆われていることが好ましい。

【0023】

また、本発明にかかる太陽電池セルは、受光面におけるパッシベーション膜のない部分を受光面電極よりわずかに大きくし、受光面電極形成の際にずれが生じても高濃度ドーピング拡散した部分上に受光面電極が形成されることを特徴とすることも好ましい。受光面電極部分以外に高濃度ドーピング拡散層が存在すると、上記のように、ドーピング濃度が高濃度になることにより不純物拡散層での欠陥密度が増大し、キャリアのライフタイムが低下するために太陽電池セルの短絡電流が低下するという問題が生じるからである。

【0024】

したがって、受光面電極パターンと高濃度不純物拡散部分パターン（パッシベーション膜欠落部分）を全く同じ寸法にして、二つのパターンを完全に一致させることが最も好ましい。民生用太陽電池の製造工程のような低コスト型で行なわなければならない工程では、アライメントマーク等を用いると工程が複雑になりコストアップに繋がるため、ウェハエッジにおいてCCDカメラ等精密な位置測定が可能な装置を利用した位置合わせを行なう製造工程が望ましい。具体的には、CCDカメラ等を搭載した印刷装置を使用することにより、CCDカメラ等を用いてウェハエッジを観察し、パターンを合わせることが可能であるため、高濃

度不純物拡散部分パターンと受光面電極パターンの位置ずれを従来の印刷装置を用いた場合よりも小さくすることができる。

【0025】

したがって、本発明にかかる上記太陽電池セルの製造方法は、たとえば上記のようにアライメントマークを用いない方法では、受光面電極形成の際に、高濃度不純物拡散部分と受光面電極との位置合わせをウェハエッジで行うことを特徴とするのが好ましい。ただし、テクスチャエッチング等の際に受光面側にアライメントマークを形成し、それを利用して位置合わせを行なうことも可能である。

【0026】

また、上記のようにエッチングされたウェハは、たとえば、p(n)型単結晶シリコンの場合、V(III)族のドーパント拡散によりPN接合が形成される。PN接合形成の方法は、特に制限はないが、好ましい方法として以下の3つが挙げられる。

【0027】

まず、ドーパントを含んだ溶液をウェハに塗布し、熱処理をしてドーパントを拡散する方法である。この方法では、溶液にPN接合形成のためのドーパントとともに、チタンのようにその酸化物が反射防止膜になる金属化合物を混合させると、PN接合と反射防止膜形成が同時にできるという利点がある。ドーパントを含んだ液をウェハに塗布する方法には、特に制限はないが、均一にかつ効率良く塗布する観点から、図6に示すように、R方向に回転するスピコート11上のシリコンウェハ1上にドーパントを含む溶液10を溶液塗布ノズル9から滴下し、シリコンウェハ1にかかる遠心力を利用して溶液を均一に広げるスピコート塗布が好ましい。

【0028】

次に、ドーパントを含んだ溶液を拡散源として、高温炉中で、ガス状にしてウェハに送り込み拡散する方法がある。この方法は、たとえば、p(n)型シリコンウェハの場合、液体である POCl_3 (BB r_3) を含んだ N_2 ガスを高温炉に導入することでウェハ内にドーパントが拡散されて行く。この際、高温炉内は、炉内のドーパント分圧を制御するために N_2 および O_2 等で希釈されている。また

、この方法においては、p (n) 型シリコンウェハの場合、気体である PH_3 (B_2H_6) を N_2 で希釈し、ドーパントガス濃度を制御して直接ガスを高温炉内に導入して不純物拡散を行なってもよい。

【0029】

そして、ドーパントをイオン化してウェハ内に直接打ち込む方法がある。この方法は、たとえば、p (n) 型シリコンウェハの場合、チャンバー内に拡散源である PH_3 または AsH_3 (B_2H_6) を導入し、アーク放電等でプラズマ状態にしてドーパントをイオン化し、磁場をかけて質量分離を行ない、ドーパントを数 kV 程度の加速電圧でウェハ内に打ち込む。この際、チャンバー内は、 H_2 、 N_2 、Ar 等で希釈されている。この方法では、打ち込み時にシリコンウェハを高温にする必要がないという特徴を持つが、上記イオン打ち込みがされたシリコンウェハは、表面層において高濃度の欠陥があり、打ち込まれたイオンも電氣的に活性な不純物状態になっていないため、 $500^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 程度で熱アニールする必要がある。

【0030】

また、本発明にかかる太陽電池セルは、上記のような受光面構造を持つセルに対して、裏面にもパターン化したパッシベーション膜が形成され、パッシベーション膜のある部分とない部分とで拡散によるドーピング濃度に差があることを特徴とする。かかる特徴を設けることにより、太陽電池セルの特性をさらに向上させることができる。裏面のパッシベーション膜としては、酸化シリコン膜、アモルファスシリコン膜または窒化シリコン膜を形成することが好ましい。

【0031】

上記太陽電池セルは、たとえば、図 2 に示すように、裏面にパターン化されたパッシベーション膜 3 が形成された p 型 (n 型) シリコンウェハ 1 に対して、III-V 族元素のドーパントを固相拡散、気相拡散またはイオン注入によりパッシベーション膜のない部分に対してのみに裏面電解層 16 (BSF; Back Surface Field) が形成された局所的裏面電解層 (LBSF; Localized Back Surface Field) 構造を形成している。

【0032】

(実施の形態 1)

本発明にかかる太陽電池セルの製造方法について、その実施の形態を具体的に説明する。まず、一の実施の形態として図 3 を示す。これは、受光面へのパターン化されたパッシベーション膜の形成およびパッシベーション膜の有無によるドーピング濃度の差を発現させる工程を示すものである。

【0033】

ここでは、図 3 (a) に示すようなシリコンウェハ 1 としては、125 mm 角または 155 mm 角の単結晶シリコンまたは多結晶シリコンを用いる。ただし、ウェハサイズと選択エミッタの特性は直接関係ないので、どのような形状あるいはサイズのウェハを用いてもよい。

【0034】

かかるシリコンウェハ基板としては、一般的な結晶系シリコン太陽電池と同様に、p 型基板が用いられるが、n 型基板でも適用可能である。単結晶の場合、CZ 法 (Czochralski method; 引上法)、MCZ 法 (magnetic field applied Czochralski crystal growth method; 磁場中引上法)、FZ 法 (floating zone method; 帯域溶融法) いずれの方法で作製されたウェハでも効果がみられる。また、多結晶の場合、薄膜多結晶でも適用可能である。単結晶、多結晶いずれの場合ともウェハ厚は機械的強度さえ保たれていれば、どのような厚さのウェハでもよい。ウェハの抵抗率としては、セルの特性上 $0.5 \Omega \cdot \text{cm} \sim 30 \Omega \cdot \text{cm}$ の基板を用いることが適当であるが、この範囲に入らなくても、選択エミッタセルを作製することは可能である。

【0035】

本実施の形態においては、図 3 (a) に示すシリコンウェハ 1 として、たとえば、ボロンドープされた p 型の単結晶シリコンを用いる。

【0036】

まず、図 3 (b) に示すように、上記シリコンウェハ 1 を $75^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 程度に保ち、界面活性剤としてイソプロピルアルコールを水溶液に対して 1 質量% ~ 10 質量% 添加した 1 質量% ~ 10 質量% の水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムの水溶液に 10 分間 ~ 60 分間浸透させることによって、受光面にテクスチ

チャエッチング面 2A を形成する。テクスチャエッチングを形成する方法には、ヒドラジン水溶液等を用いる方法もあるが、受光面に入射光反射を抑制するテクスチャ構造形成できるものであれば、どのような方法をも用いることができる。

【0037】

次に、図 3 (c) に示すように、テクスチャエッチングされたウェハを酸素雰囲気中、800～1000℃の高温炉で熱酸化をし、シリコンウェハ 1 の受光面側にパッシベーション膜 3 として 3 nm～30 nm 程度の薄い酸化シリコン膜を形成する。

【0038】

次に、ウェハ受光面にフォトレジストをスピン塗布し、70℃～100℃で20～80分間程度ベーキングを行う。受光面電極パターンと同形状のガラスマスク（図示せず）を用いて露光し、現像する。ここで、用いるフォトレジストは、ポジ、ネガのいずれをも用いることができる。図 3 (d) に示すように、パターンニングされたウェハは、1 質量%～50 質量%程度のフッ酸水溶液またはフッ酸とフッ化アンモニウムの混合水溶液により、フォトレジストが除去された部分のみ酸化シリコン膜が除去され、受光面電極と同パターンのパッシベーション膜欠落部分 4 が形成される。その後、アセトンディップ、硫酸ボイル等によってレジストが完全に除去される。

【0039】

このウェハの受光面に溶液 A をスピンコーターにより均一に塗布する。ここでは、p 型単結晶シリコンに n 型拡散をすることを目的としているため、溶液 A としては、V 族元素を含んだ溶液、たとえば、五酸化リン、テトライソプロポキシチタンおよびイソプロピルアルコールからなる混合溶液を用いる。また、この溶液 A の滴下量は、ウェハ面積 100 cm² 当たり 0.3 cm³～5 cm³ の分量が必要であり、スピンコーターの回転数は毎分 200 回転～7000 回転で 1 秒～10 秒回転する。

【0040】

次に、上記溶液を塗布したウェハを、800℃～950℃の高温炉に投入し、n 型不純物拡散を行なう。このとき、図 3 (e) に示すように、パッシベシ

ン膜 3 である酸化シリコン膜がある部分には低濃度不純物拡散層 6 が、パッシベーション膜欠落部分 4 には高濃度不純物拡散層 7 が形成される。

【0041】

この結果、パッシベーション膜である酸化シリコン膜が除去された部分は、シート抵抗が $10\ \Omega/\square \sim 100\ \Omega/\square$ になるのに対し、酸化シリコン膜がある部分のシート抵抗は酸化シリコン膜がない部分のシート抵抗に対応してそれより大きくなる。

【0042】

パッシベーション膜である酸化シリコン膜の膜厚 d が大きくなるほど、シート抵抗 ρ_s が大きくなる、即ち、ドーピング濃度が減少するが、その相関関係の一例を図 8 に示す。この直線は溶液のドーパント濃度、拡散温度、拡散時間および拡散方法（固相拡散、気相拡散等）の違いにより上下する。

【0043】

上記溶液 A には、テトライソプロポキシチタンが含まれているため、このテトライソプロポキシチタンが上記加熱処理によって、ウェハ表面上で二酸化チタンとなるため、図 3 (e) に示すように、上記低濃度不純物拡散層 6 および高濃度不純物拡散層 7 の形成と同時に、ウェハ最表面上で二酸化チタンとなり反射防止膜 5 が形成される。

【0044】

反射防止膜としては、二酸化チタン以外に酸化アルミニウム、酸化スズ、窒化シリコン、酸化タンタル等があり、これらの酸化物に含まれるアルミニウム、スズ、タンタル等の金属を含有する化合物を、テトライソプロポキシチタンに替えてまたはテトライソプロポキシチタンとともに溶液 A に混合することも可能である。

【0045】

また、反射防止膜は n 型拡散後に形成することも可能なので、テトラプロポキシチタン等の反射防止膜となる金属化合物を混合しない溶液を用いてもよい。たとえば、ボロンドープされた p 型多結晶シリコンの場合、テクスチャエッチングされたウェハに、リン等の V 族元素の化合物を含んだ溶液 B（たとえば、五酸化

リン、イソプロピルアルコールからなる混合溶液)を滴下し、スピンコーターにより均一に塗布する。また、ウェハ表面のテクスチャ構造の有無は、選択エミッタの効果に直接関係がないため、必ずしもウェハ表面にテクスチャエッチング面 2A が形成されている必要はない。それから、高温炉に投入し、n 型拡散を行う。

【0046】

その後、受光面電極ペースト 8A を印刷し、500℃～800℃で焼成を行なって、図3 (f) に示すように、受光面電極 8B を形成する。

【0047】

(実施の形態 2)

本発明にかかる太陽電池セルの製造方法について、別の実施の形態として図4を示す。これは、裏面へのパターン化されたパッシベーション膜の形成およびパッシベーション膜の有無によるドーピング濃度の差を発現させる工程を示すものである。

【0048】

たとえば、ボロンドープされた p 型単結晶シリコンの場合は、まず、図4 (b) に示すようにシリコンウェハ 1 の裏面をエッチングし、エッチング面 2B を形成する。その後、酸素あるいは水蒸気雰囲気中、800℃～1000℃の高温炉で熱酸化をし、図4 (c) に示すように、ウェハ裏面にパッシベーション膜 3 である 10 nm～500 nm 程度の酸化シリコン膜を形成する。

【0049】

次に、ウェハ裏面 (受光面と反対側の面) にフォトレジストをスピン塗布し、70℃～100℃、20 分間～80 分間程度ベーキングを行う。所定パターンのガラスマスク (図示せず) を用いて露光し、現像する。ここで、用いるフォトレジストは、ポジ、ネガのいずれでもあってもよい。パターンニングされたウェハは、1 質量%～50 質量%程度のフッ酸水溶液またはフッ酸とフッ化アンモニウムの混合水溶液によりフォトレジストが除去された部分のみ酸化シリコン膜が除去され、パッシベーション膜欠落部 4 が形成される。さらに、アセトンディップ、硫酸ボイル等によってレジストが完全に除去され、図4 (d) に示すようなウェ

ハが形成される。

【0050】

かかる裏面のパッシベーション膜3は、上記の酸化シリコン膜に替えて、アモルファスシリコン膜または窒化シリコン膜でもよい。この場合は、所定の金属マスク（図示せず）を用い、プラズマCVDにより必要箇所にアモルファスシリコン膜または窒化シリコン膜を堆積させる。

【0051】

さらに、これら裏面にパッシベーション膜のパターンが形成されたウェハに対して、p型（n型）ウェハの場合は、III（V）族元素のドーパントを固相拡散、気相拡散またはイオン注入によりパッシベーション膜欠落部分4に対してのみ裏面電解層16（BSF：Back Surface Field）が形成された局所的裏面電解層（LBSF：Localized Back Surface Field）構造を形成することができる。

【0052】

たとえば、図4（e）に示すように、パッシベーション膜欠落部4を含む裏面全体に裏面電極ペースト13Aとしてアルミペーストを印刷し、550℃～800℃程度で焼成することで、ドーパントとなるアルミニウムがパッシベーション膜欠落部4にのみ拡散され、図4（f）に示すように、局所的に裏面電解層16が形成される。ここで、電極ペーストとしては、アルミニウム、銀等が用いられる。アルミニウムはシリコンにとってp型ドーパントとなるので、結晶がp型の場合、裏面に用いられ、裏面電解層が形成される。

【0053】

なお、電極ペーストの印刷は、特に制限はないが、以下のスクリーン印刷が好ましく用いられる。たとえば、図7に示すように、印刷台15の上に載せられたシリコンウェハ1のたとえば裏面にスクリーン14の開口部から裏面電極ペースト13Aをスキージ12で押し出すことにより印刷を行なうのが好ましい。

【0054】

（実施の形態3）

本発明にかかる太陽電池セルの製造方法について、さらに別の実施の形態として図5を示す。これは、受光面の選択エミッタと裏面の局所的裏面電解層を同時

に形成した場合の製造工程を示すものである。

【0055】

たとえば、ボロンドープされたp型単結晶シリコンの場合は、まず、図5（b）に示すようにシリコンウェハ1の受光面および裏面をエッチングし、エッチング面2Bを形成する。その後、酸素あるいは水蒸気雰囲気中、800℃～1000℃の高温炉で熱酸化をし、図5（c）に示すように、ウェハ表面にパッシベーション膜3である10nm～500nm程度の酸化シリコン膜を形成する。

【0056】

次に、図5（d）に示すように、テクスチャ面を形成する側の酸化シリコン膜のみを除去し、上記シリコンウェハ1を75℃～85℃程度に保ち、界面活性剤としてイソプロピルアルコールを1質量%～10質量%添加した1質量%～10質量%の水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムの水溶液に10分間～60分間浸透させることによって、受光面にテクスチャエッチング面2Aを形成する。さらに、テクスチャエッチングされたウェハを酸素雰囲気中、800℃～1000℃の高温炉で熱酸化をし、シリコンウェハ1の受光面側内部にパッシベーション膜3として3nm～30nm程度の薄い酸化シリコン膜を形成する。

【0057】

次に、ウェハの受光面および裏面にフォトレジストをスピン塗布し、70℃～100℃で20～80分間程度ベーキングを行う。所定パターンのガラスマスク（図示せず）を用いて露光し、現像する。ここで、受光面側の露光の場合は、上述のように、受光面電極パターンと同形状のガラスマスク（図示せず）を用いるのが好ましい。ここで、用いるフォトレジストは、ポジ、ネガのいずれでもあってもよい。パターンニングされたウェハは、1質量%～50質量%程度のフッ酸水溶液またはフッ酸とフッ化アンモニウムの混合水溶液によりフォトレジストが除去された部分のみ酸化シリコン膜が除去され、パッシベーション膜欠落部4が形成される。さらに、アセトンディップ、硫酸ボイル等によってレジストが完全に除去され、図5（e）に示すようなウェハが形成される。

【0058】

このウェハの受光面に溶液Aをスピンコーターにより均一に塗布する。ここで

は、p 型単結晶シリコンに n 型拡散をすることを目的としているため、溶液 A としては、V 族元素を含んだ溶液、たとえば、五酸化リン、テトライソプロポキシチタンおよびイソプロピルアルコールからなる混合溶液を用いる。なお、この溶液 A の滴下量およびスピンコーターの回転数等の条件は、実施の形態 1 で述べた条件と同様である。

【0059】

次に、上記溶液を塗布したウェハを、800℃～950℃の高温炉に投入し、n 型拡散を行なう。このとき、図 5 (f) に示すように、パッシベーション膜 3 である酸化シリコン膜がある部分には低濃度不純物拡散層 6 が、パッシベーション膜欠落部分 4 には高濃度不純物拡散層 7 が形成される。なお、上記溶液 A には、テトライソプロポキシチタンが含まれているため、実施の形態 1 で述べたように、上記低濃度不純物拡散層 6 および高濃度不純物拡散層 7 の形成と同時に、ウェハ最表面上に二酸化チタンによる反射防止膜 5 が形成される。

【0060】

さらに、図 5 (g) に示すように、受光面および裏面に電極ペースト（受光面電極ペースト 8 A および裏面電極ペースト 13 A）をスクリーン印刷した後、500℃～800℃で焼成を行なうことにより、図 5 (h) に示すように、受光面電極 8 B および裏面電極 13 B を形成するとともに、パッシベーション欠陥部分に対してのみ裏面電解層 16 が形成される。

【0061】

本発明にかかる太陽電池セルは、たとえば、実施の形態 3 の p 型シリコンの場合、 $n^{++}/n^{+}/\text{シリコン}(p^{-})/p^{+}$ 構造となり、従来の p 型シリコン太陽電池セル ($n^{+}/\text{シリコン}(p^{-})/p^{+}$ 構造) よりも開放電圧が 10 mV～20 mV 以上大きくなる。また、また、受光面電極とのコンタクト特性が向上するため曲線因子特性が数%向上する。さらに、表面をパッシベーションすることにより表面近傍の欠陥が終端され、受光面近傍でのキャリアの再結合が減少するため、短絡電流も数%向上する。この結果、太陽電池セルの変換効率が、量産で使用されているサイズの CZ 型単結晶シリコンを用いた場合で、17%から19%と大幅に改善される。

【0062】

今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明でなく特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

【0063】**【発明の効果】**

上述のように、本発明は、ウェハにパターン化されたパッシベーション膜を形成し、パッシベーション膜のある部分とない部分とでドーピング濃度に差を設けることにより、量産型の民生用太陽電池の製造に適した低コストでかつ変換効率の高い太陽電池セルおよびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかる一の太陽電池セルの概略断面図である。

【図2】 本発明にかかる別の太陽電池セルの概略断面図である。

【図3】 本発明にかかる太陽電池セルの一の製造工程を示す概略断面図である。

【図4】 本発明にかかる太陽電池セルの別の製造工程を示す概略断面図である。

【図5】 本発明にかかる太陽電池セルのさらに別の製造工程を示す概略断面図である。

【図6】 スピンコートの説明図である。

【図7】 スクリーン印刷の説明図である。

【図8】 パッシベーション膜の膜厚とウェハのシート抵抗との関係を説明する図である。

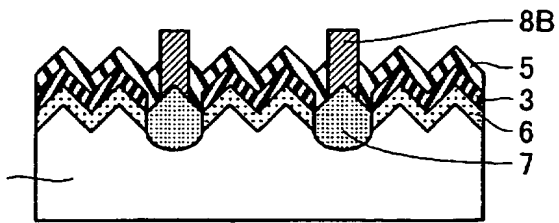
【符号の説明】

1 シリコンウェハ、2 A テクスチャエッチング面、2 B エッチング面、3 パッシベーション膜、4 パッシベーション膜欠落部分、5 反射防止膜、6 低濃度不純物拡散層、7 高濃度不純物拡散層、8 A 受光面電極ペースト、8 B 受光面電極、9 溶液塗布ノズル、10 溶液、11 スピンコーター

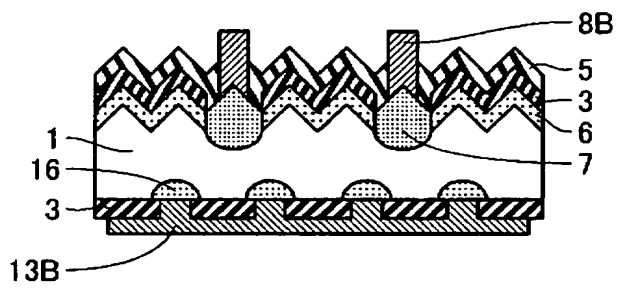
、 1 2 スキージ、 1 3 A 裏面電極ペースト、 1 3 B 裏面電極、 1 4 スク
リーン、 1 5 印刷台、 1 6 裏面電解層。

【書類名】 図面

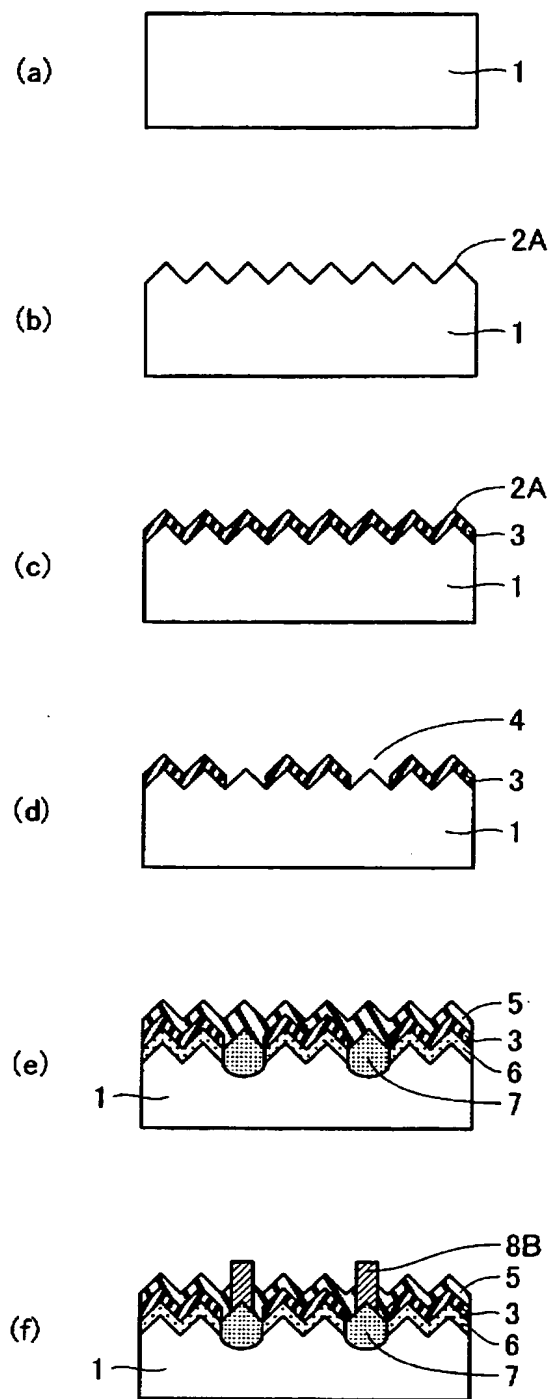
【図 1】



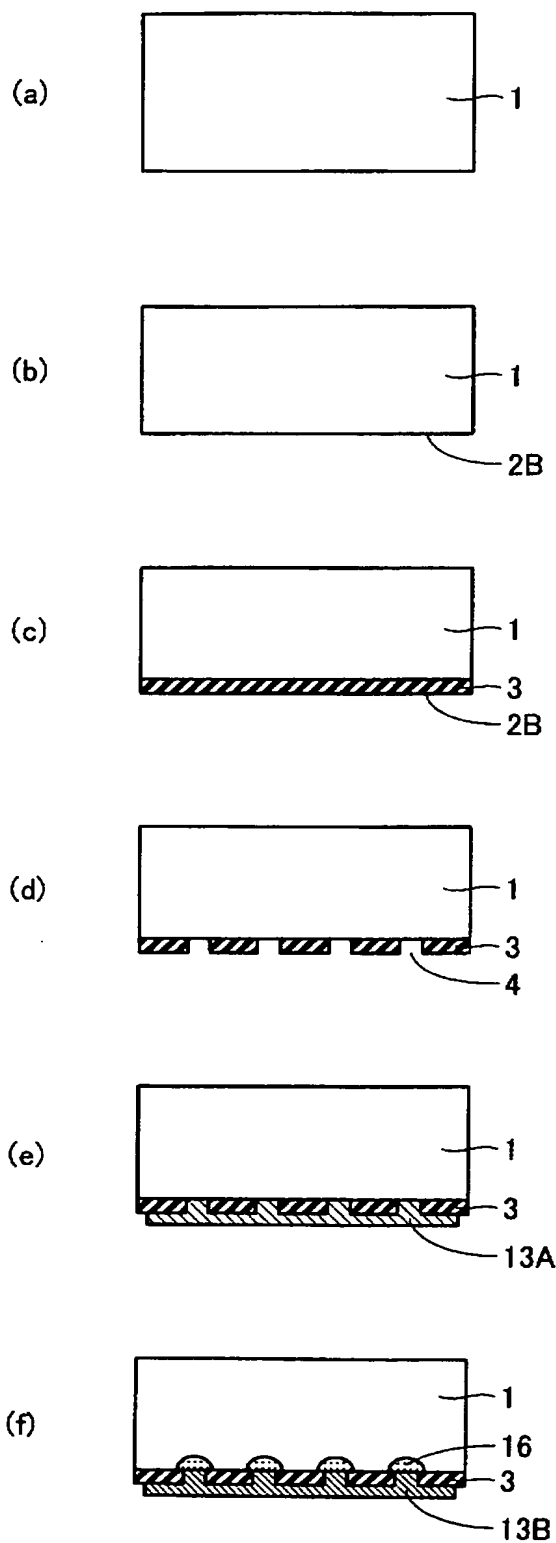
【図 2】



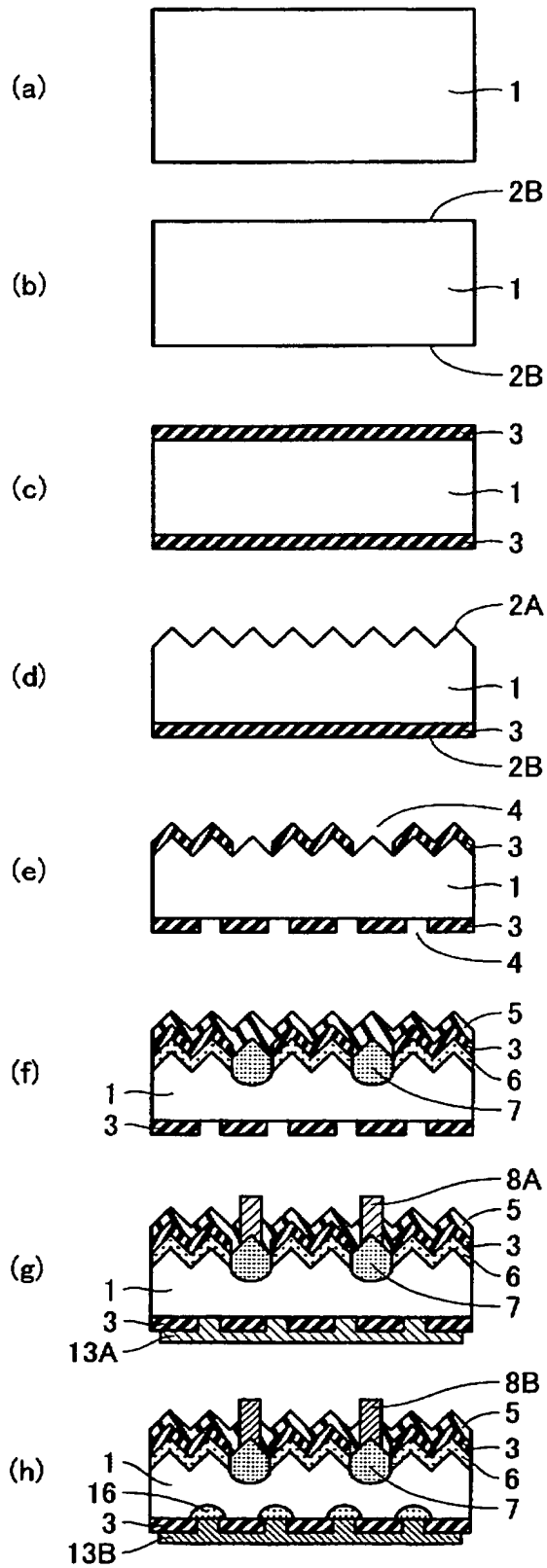
【図 3】



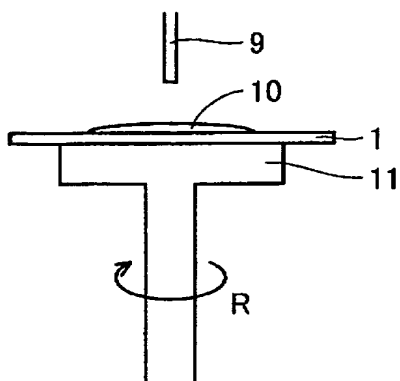
【図 4】



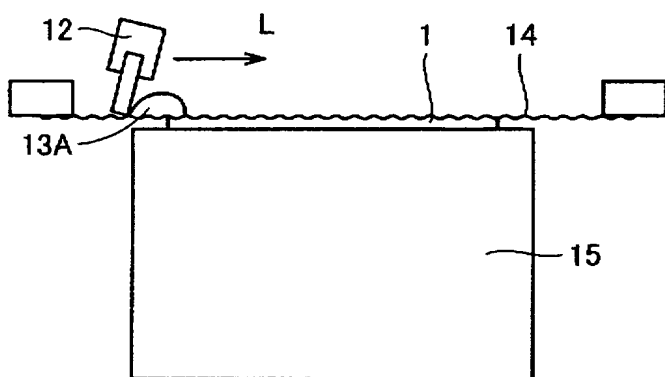
【図 5】



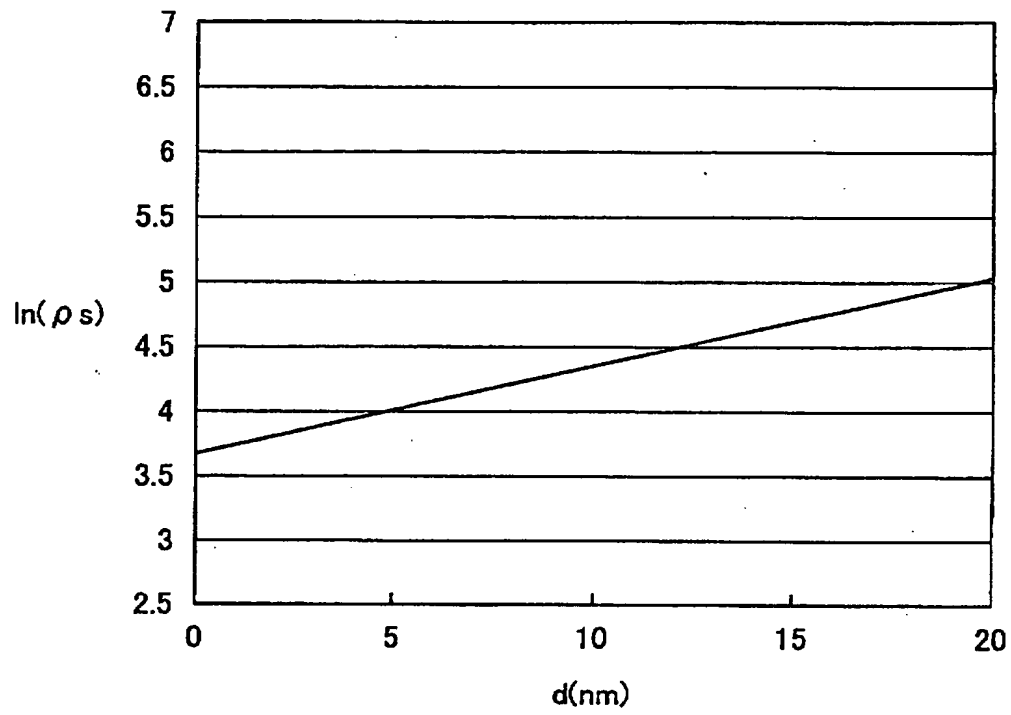
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 量産型の民生用太陽電池の製造に適した低コストでかつ変換効率の高い太陽電池セルおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明にかかる太陽電池セルは、少なくとも受光面にパターン化されたパッシベーション膜が形成され、パッシベーション膜 3 のある部分とない部分（パッシベーション膜欠落部分）とで拡散によるドーピング濃度に差があることを特徴とする。具体的には、パッシベーション膜 3 がある部分には低濃度ドーピング層 6 が形成され、パッシベーション膜欠落部分には高濃度ドーピング層 7 が形成されている。パッシベーション膜としては、酸化シリコン膜、アモルファスシリコン膜または窒化シリコン膜が形成されることが好ましい。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 5 9 6 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 0 4 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号

氏 名

シャープ株式会社